

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
4 janvier 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/00320 A1(51) Classification internationale des brevets:  
B01J 23/755, C01B 3/32, H01M 8/06, B01D 53/86(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/01782

(22) Date de dépôt international: 26 juin 2000 (26.06.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/08083 24 juin 1999 (24.06.1999) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): PEU-  
GEOT CITROEN AUTOMOBILES S.A. [FR/FR]; 62,  
boulevard Victor Hugo, F-92200 Neuilly sur Seine (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): LISSE,  
Jean-Pierre [FR/FR]; 8, rue George Buffon, F-78180  
MONTIGNY LE BRETONNEUX (FR). MICHA-  
LAK, Franck [FR/FR]; 3, rue du Capitaine Fonck,F-78140 Velizy (FR). MARQUES-ALVAREZ, Carlos  
[ES/ES]; Corregidor J. Bobadilla, 10, E-28030 Madrid  
(ES). GRAZANI-KLOUZ, Véronique [FR/FR]; 2,  
place des Passementiers, F-69100 Villeurbanne (FR).  
MIRODATOS, Claude [FR/FR]; 17, rue Montaigne,  
F-69003 Lyon (FR).(74) Mandataire: THINAT, Michel; Cabinet Weinstein, 56A,  
rue du Faubourg Saint Honoré, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national): BR, JP, US.

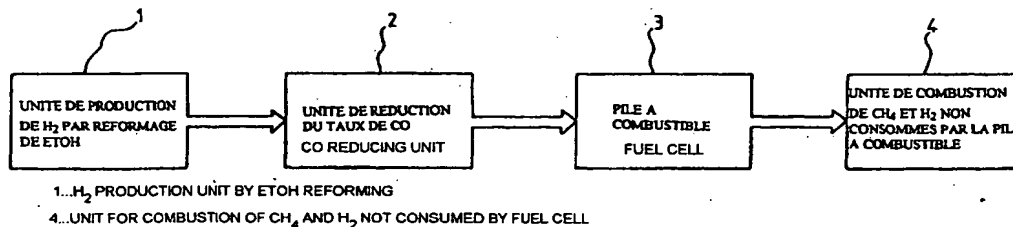
(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: CATALYST AND METHOD FOR REFORMING ETHANOL AND FUEL CELL SYSTEM USING SAME

(54) Titre: CATALYSEUR ET PROCEDE DE REFORMAGE DE L'ETHANOL AINSI QUE SYSTEME DE PILE A COMBUS-  
TIBLE LES UTILISANT(57) Abstract: The invention concerns a method for reforming ethanol and a device for producing H<sub>2</sub> using said method. The invention is characterised in that the method for producing H<sub>2</sub> consists in reforming ethanol with water vapour at a temperature ranging between 300 and 800 °C, in the presence of oxygen. The invention is particularly applicable in a fuel cell system.(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé de reformage de l'éthanol ainsi qu'un dispositif de production d'H<sub>2</sub> fonctionnant avec ledit procédé. Selon l'invention, le procédé de production de H<sub>2</sub> consiste en le reformage de l'éthanol par la vapeur d'eau à une température comprise entre 300 et 800 °C, en présence d'oxygène. L'invention trouve application, en particulier dans un système de pile à combustible.

WO 01/00320 A1

"Catalyseur et procédé de reformage de l'éthanol ainsi que système de pile à combustible les utilisant"

L'invention se rapporte à un catalyseur et à un  
5 procédé de reformage de l'éthanol par la vapeur d'eau. Elle concerne également une unité de production d'hydrogène, une pile à combustible alimentée par cette unité de production d'hydrogène ainsi qu'un système à pile à combustible embarquable pour application dans des véhicules.

10 Le développement des véhicules électriques dits à "zéro ou presque zéro émission" constitue un objectif prioritaire pour limiter la pollution urbaine.

Cependant le stockage de l'électricité sous forme de batteries présente des difficultés techniques non résolues.

15 C'est pourquoi le stockage chimique de l'énergie est aujourd'hui privilégié.

La technologie des piles à combustible répond à cet objectif et implique le stockage d'un carburant liquide exempt de soufre et de métaux lourds, qui doit être  
20 aisément transformable en hydrogène sans émission polluante.

Les alcools présentent ces qualités de bons générateurs d'hydrogène car, décomposés en présence de vapeur d'eau (réaction de vaporeformage), ils sont  
25 susceptibles de générer des mélanges riches en hydrogène et peu polluants, le monoxyde de carbone étant transformé en dioxyde de carbone.

Le méthanol est déjà utilisé comme source d'hydrogène dans des unités industrielles. Cependant, il présente  
30 l'inconvénient d'une assez grande toxicité et sa production est par ailleurs essentiellement liée aux ressources en combustible fossile (charbon, gaz naturel).

L'éthanol présente l'avantage d'une moindre toxicité et peut être produit par la biomasse, constituant ainsi une  
35 énergie renouvelable créée sans émission polluante majeure.

FR 2 454 427 décrit un procédé catalytique pour la fabrication d'un mélange gazeux se composant de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  et  $H_2O$ , à partir d'éthanol.

Cependant, par ce procédé, la quantité d'hydrogène produite reste faible et le produit majoritaire obtenu par ce procédé est le méthane.

L'invention vise à pallier les inconvénients des procédés de l'art antérieur et à améliorer le rendement en hydrogène lors d'une réaction de vaporeformage de l'éthanol, cet hydrogène étant alors utilisable comme source d'énergie pour une pile à combustible utilisable, en particulier, dans un système à pile à combustible embarquable dans des véhicules.

A cet effet, l'invention propose un catalyseur de reformage de l'éthanol (EtOH) par la vapeur d'eau ( $H_2O$ ) caractérisé en ce qu'il est constitué de nickel (Ni) ou d'un mélange de nickel + cuivre (Ni + Cu), supporté sur de l'alumine  $\alpha$  ( $\alpha Al_2O_3$ ) ou de la silice ( $SiO_2$ ), la teneur en Ni ou (Ni + Cu) étant inférieure ou égale à 40 % en poids par rapport au poids du catalyseur, le restant étant  $\alpha Al_2O_3$  ou  $SiO_2$ .

Plus précisément ce catalyseur est constitué de 2 à 20 % en poids de Ni et de 0 à 33 % en poids de Cu par rapport au poids total du catalyseur.

De préférence le catalyseur est constitué de 1,6 % en poids de Cu et de 16,7 % en poids de Ni par rapport au poids total du catalyseur.

Encore plus préférentiellement ce catalyseur est réduit sous hydrogène ( $H_2$ ) avant utilisation.

L'invention propose également un procédé de production d'hydrogène caractérisé en ce qu'il consiste en le reformage de l'éthanol par la vapeur d'eau réalisé avec le catalyseur de l'invention, à une température comprise entre 300 et 800°C.

Selon une caractéristique du procédé de l'invention le rapport molaire  $H_2O/EtOH$  est compris entre 0,8 et 10 inclus.

De préférence le rapport molaire  $H_2O/EtOH$  est de 1,55 dans le procédé de l'invention

Selon un mode de mise en oeuvre préféré du procédé on introduit de l'oxygène ( $O_2$ ) à un rapport molaire  $O_2/EtOH$  compris entre 0 et 1,8.

De préférence le rapport  $O_2/EtOH$  est de 0,68.

Une source de  $O_2$  préférée est l'air.

La température de réaction préférée du procédé de reformage de l'invention est de 700°C.

5 L'invention propose aussi une unité de production d'hydrogène caractérisée en ce qu'elle fonctionne selon le procédé de reformage de l'éthanol de l'invention.

10 L'invention propose encore une pile à combustible caractérisée en ce qu'elle est alimentée par l'unité de production d'hydrogène de l'invention.

15 L'invention propose de plus un système de pile à combustible embarquable pour application dans des véhicules caractérisé en ce qu'il comprend une unité de production d'hydrogène de l'invention ou une pile à combustible selon l'invention.

20 Selon une première caractéristique, le système de pile à combustible embarquable comprend de plus une unité de réduction du taux de CO contenu dans le gaz issu de l'unité de production d'hydrogène, l'unité de réduction du taux de CO étant située entre l'unité de production d'hydrogène et la pile à combustible.

25 Selon un mode de réalisation préféré, l'unité de réduction du taux de CO fonctionne selon un procédé comprenant une première étape (a) de déplacement de gaz à l'eau (WGS) en présence d'un catalyseur, et d'une seconde étape (b) d'oxydation sélective en présence d'un catalyseur.

30 Le catalyseur préféré utilisé à l'étape (a) est un catalyseur du type  $CoCuZnAlO$  de composition massique  $Co/Cu/Zn/Al/O$  de 3/8/20/16/53.

Le catalyseur préféré utilisé à l'étape (b) est un catalyseur de type  $Cu/ZnO-Al_2O_3$  constitué de 5 à 30 % en poids de Cu par rapport au poids total du catalyseur.

35 Un autre catalyseur préféré utilisé à l'étape (b) est un catalyseur constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de rhodium (Rh) ou de ruthénium (Ru) supporté sur  $Al_2O_3$ .

Selon un procédé de réalisation encore plus préféré, le système à pile à combustible embarquable de l'invention

comporte de plus, après la pile à combustible, une unité de combustion du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{H}_2$  non consommé par la pile à combustible.

Dans ce mode de réalisation, de préférence, l'unité de combustion fonctionne avec un catalyseur constitué de 5 à 20 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Ni supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou un catalyseur constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de platine (Pt) ou de palladium (Pd), supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CeO}_2$ , ou un catalyseur constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur de Pt supporté sur  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ .

L'invention propose également un catalyseur de réduction du taux de CO par une réaction de déplacement de gaz à l'eau (WGS) caractérisé en ce qu'il est constitué de  $\text{CoCuZnAlO}$  de composition massique Co/Cu/Zn/Al/O de 3/8/20/16/53.

L'invention concerne aussi un procédé de réduction du taux de CO par une réaction de déplacement de gaz à l'eau (WGS) caractérisé en ce qu'il comprend l'utilisation du catalyseur précédent de réduction du taux de CO par une réaction de WGS et en ce que la réaction est effectuée à 400°C.

L'invention englobe de plus un catalyseur de réduction du taux de CO par oxydation sélective caractérisé en ce qu'il est constitué de 5 à 30 % en poids de Cu, par rapport au poids total du catalyseur, supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ .

Un autre catalyseur de réduction du taux de CO par oxydation sélective selon l'invention est caractérisé en ce qu'il est constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Rh ou Ru supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'invention se rapporte aussi à un procédé de réduction du taux de CO par oxydation sélective caractérisé en ce qu'il comprend l'utilisation de l'un ou l'autre des catalyseurs de réduction du taux de CO par oxydation sélective, de l'invention, à une température de 200°C.

L'invention se rapporte encore à un catalyseur de combustion de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{H}_2$  caractérisé en ce qu'il est

5

constitué de 5 à 20 %, par rapport au poids total du catalyseur, de Ni supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Un autre catalyseur de combustion de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{H}_2$ , selon l'invention est constitué de 0,5 à 2 %, par rapport  
5 au poids total du catalyseur, de Pt ou Pd supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CeO}_2$ .

Encore un autre catalyseur de combustion de  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2$ , selon l'invention est constitué de 0,5 à 2 % en poids,  
10 par rapport au poids total du catalyseur, de Pt supporté sur  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ .

L'invention se rapporte encore de plus à un procédé de combustion de  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2$  caractérisé en ce qu'il comporte l'utilisation de l'un ou l'autre des catalyseurs de combustion de  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2$  de l'invention, à 700°C.

15 En résumé, l'invention peut donc être comprise comme concernant un procédé de production de  $\text{H}_2$ , qui consiste en le reformage de l'éthanol par la vapeur d'eau à une température comprise entre 300 et 800°C, en présence d'oxygène.

20 Plus particulièrement, le rapport molaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  selon ce procédé est compris avantageusement entre 0,8 et 10 inclus.

De façon préférée, le rapport molaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  dudit procédé est de 1,55.

25 L'introduction d'oxygène ( $\text{O}_2$ ) selon ledit procédé s'effectue avantageusement à un rapport molaire  $\text{O}_2/\text{EtOH}$  au plus égal à 1,8.

De manière préférée, le rapport  $\text{O}_2/\text{EtOH}$  est de 0,68.

La source préférée de  $\text{O}_2$  lors de la mise en œuvre du  
30 procédé est l'air.

La température de reformage du procédé est avantageusement de 700°C.

Le procédé de production de  $\text{H}_2$ , qui consiste en le reformage de l'éthanol par la vapeur d'eau à une  
35 température comprise entre 300 et 800°C, en présence d'oxygène inclut de préférence l'utilisation d'un catalyseur de réformage consistué de nickel (Ni) ou d'un mélange de nickel + cuivre (Ni + Cu), supporté sur de l'alumine  $\alpha$  ( $\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$ ) ou de la silice ( $\text{SiO}_2$ ), la teneur en

(6)

Ni ou (Ni + Cu) étant inférieure ou égale à 40 % en poids par rapport au poids du catalyseur, le restant étant  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ .

5 Le catalyseur de réformage peut être constitué de 2 à 20 % en poids de Ni et de 0 à 33 % en poids de Cu, par rapport au poids total du catalyseur.

Ce catalyseur de réformage est constitué de préférence de 1,6 % en poids de Cu et de 16,7 % en poids de Ni, par rapport au poids total du catalyseur.

10 Ce même catalyseur de réformage est avantageusement réduit sous hydrogène ( $\text{H}_2$ ) avant utilisation.

Le procédé selon l'invention comprend avantageusement une étape de réduction du taux de CO par une réaction de déplacement de gaz à l'eau (WGS) effectuée à 400°C.

15 En outre, cette réaction de déplacement de gaz à l'eau (WGS) s'effectue de préférence à l'aide d'un catalyseur de réduction du taux de CO par une réaction de déplacement de gaz à l'eau (WGS) constitué avantageusement de  $\text{CoCuZnAlO}$  de composition massique Co/Cu/Zn/Al/O de 3/8/20/16/53.

20 Le procédé selon l'invention peut inclure une étape d'oxydation sélective de préférence à une température de 200°C.

25 Cette étape d'oxydation sélective s'effectue de manière avantageuse à l'aide d'un catalyseur constitué de préférence de 5 à 30 % en poids de Cu, par rapport au poids total du catalyseur, supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZnO.

30 Ce catalyseur de réduction du taux de CO par oxydation sélective est plus préférentiellement constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Rh ou Ru supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

35 L'ensemble des caractéristiques du procédé décrit précédemment est intégré au sein d'un dispositif de transformation d'espèce chimique, qui comprend une unité de production de  $\text{H}_2$ .

Ce dispositif inclut avantageusement une pile à combustible alimentée par l'unité de production d'hydrogène précédemment décrite.

(1)

Un dispositif conforme à l'invention peut de plus comprendre une unité (2) de réduction du taux de CO contenu dans le gaz issu de l'unité (1) de production d'hydrogène, l'unité (2) étant située entre l'unité (1) de production  
5 d'hydrogène et la pile à combustible (3).

Ce dispositif peut en outre inclure une unité (2) de réduction du taux de CO mettant en œuvre dans une étape (a) un procédé utilisant de préférence une réaction de déplacement de gaz à l'eau (WGS) effectuée avantageusement  
10 à 400°C, dans une étape (b), un procédé utilisant de préférence une oxydation sélective effectuée avantageusement à 200°C.

Ce dispositif peut de plus inclure l'utilisation d'un catalyseur du type CoCuZnAlO de composition massique  
15 préférée Co/Cu/Zn/Al/O de 3/8/20/16/53.

Ce dispositif comprend également dans l'unité (2) de réduction du taux de CO, un catalyseur utilisé à l'étape (b) qui est constitué avantageusement de 5 à 30 % en poids de Cu supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO.

20 Ce dispositif comprenant le catalyseur utilisé à l'étape (b) est constitué de manière avantageuse de 0,5 à 2 % en poids par rapport au poids total du catalyseur de rhodium (Rh) ou de ruthénium (Ru) supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le restant étant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

25 Un dispositif selon l'invention comprenant une pile à combustible alimentée par l'unité de production d'hydrogène décrite précédemment peut comporter, après la pile à combustible (3), avantageusement une unité (4) de combustion du CH<sub>4</sub> et du H<sub>2</sub> non consommé par la pile à  
30 combustible (3).

Le dispositif décrit précédemment qui comprend une unité (4) de combustion fonctionne avantageusement avec un catalyseur constitué de 5 à 20 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Ni supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou un  
35 catalyseur constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur de platine (Pt) ou de palladium (Pd) supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou un catalyseur constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur de Pt supporté sur CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ou CeO<sub>2</sub> seul.



Le dispositif qui comprend une unité (4) de combustion fonctionne de préférence à 700°C.

Un dispositif selon l'invention comporte de manière avantageuse une pluralité d'échangeurs thermiques et de réchauffeurs, l'un au moins des réchauffeurs étant  
5 constitué par un circuit d'un des échangeurs.

L'invention sera mieux comprise, et d'autres buts, caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement au cours de la description  
10 explicative qui va suivre faite en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement un système à pile à combustible embarquable dans un véhicule, selon l'invention ;
- 15 - la figure 2 représente schématiquement un mode de réalisation préféré du système à pile à combustible embarquable dans un véhicule, selon l'invention ;
- la figure 3 représente schématiquement un mode de réalisation préféré d'une unité de production de  $H_2$  par  
20 reformage de l'éthanol selon l'invention ;
- la figure 4 représente un mode de réalisation préféré d'une unité de réduction du taux de CO selon l'invention ; et
- la figure 5 représente un mode de réalisation  
25 préféré d'une pile à combustible et d'une unité de combustion de  $CH_4$  et  $H_2$  selon l'invention.

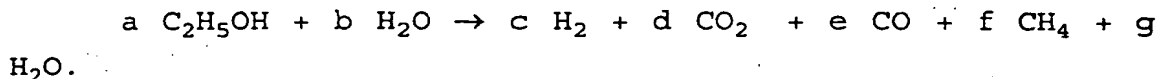
Dans ce qui suit, les pourcentages indiqués pour les mélanges réactionnels cités sont des pourcentages volumiques.

30 Comme on le voit en figure 1, le système à pile à combustible embarquable dans des véhicules selon l'invention comprend :

- (a) une unité, notée 1 en figure 1, de production d'hydrogène par vaporeformage de l'éthanol,
- 35 (b) une unité, notée 2 dans la figure 1, de réduction du taux de CO contenu dans le mélange gazeux issu de l'unité 1,
- (c) une pile à combustible, notée 3 en figure 1, et

(d) une unité, notée 4 en figure 1, de combustion du  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2$  non consommé par la pile à combustible.

La production d'hydrogène dans l'unité 1 de production d'hydrogène est effectuée par une réaction de  
5 vaporeformage de l'éthanol, en présence d'un catalyseur  
suivante suivant l'équation suivante :



Cette réaction a déjà été mise en oeuvre mais le  
10 produit majoritairement obtenu est le méthane alors que  
l'hydrogène ne représente qu'environ 20 % du mélange gazeux  
final.

Selon l'invention, le mélange gazeux issu de l'unité  
1 de production de  $\text{H}_2$  contient majoritairement de  
15 l'hydrogène et minorairement du  $\text{CH}_4$  avec une conversion  
totale de l'éthanol, un rapport  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  élevé, l'absence de  
composés oxygénés et une faible formation de dépôt de  
carbone sur le catalyseur.

Ce résultat est obtenu grâce au catalyseur de  
20 l'invention qui est un catalyseur à base de nickel ou de  
nickel + cuivre supporté sur alumine ou silice et dont la  
teneur métallique totale ( $\text{Ni} + \text{Cu}$ ) est inférieure à 40 % en  
poids par rapport au poids total du catalyseur, le restant  
étant constitué par le matériau de support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ .

25 Plus précisément, la teneur en  $\text{Ni}$  varie de 2 à 20 %  
et la teneur en  $\text{Cu}$  varie de 0 à 33 %, en poids par rapport  
au poids total du catalyseur. Le catalyseur préféré de  
l'invention consiste en un catalyseur  $\text{Ni-Cu/SiO}_2$  avec une  
teneur en  $\text{Cu}$  de 1,6 % et en  $\text{Ni}$  de 16,7 % en pourcentage  
30 massique par rapport au poids total du catalyseur.

Encore plus préférablement, ce catalyseur est  
préréduit, avant utilisation dans la réaction de  
vaporeformage, sous hydrogène.

Avec ce catalyseur, on réduit le dépôt de carbone sur  
35 le catalyseur tout en augmentant la production d'hydrogène  
et la sélectivité en  $\text{CO}$ .

L'invention propose également un procédé de  
génération d'hydrogène par reformage de l'éthanol par la

vapeur d'eau dans lequel le catalyseur utilisé est celui décrit précédemment.

L'objectif de l'invention étant de fournir un système de pile à combustible embarquable dans un véhicule, avec une production in situ de l'hydrogène alimentant la pile à combustible pendant le fonctionnement du véhicule, afin de limiter la quantité d'eau et d'éthanol et donc la taille du réservoir les contenant à embarquer dans le véhicule, et grâce à l'emploi de ce catalyseur, le rapport molaire  $H_2O/EtOH$ , pour un bon fonctionnement doit être entre 0,8 et 10.

Par ailleurs, le rapport  $CO_2/(CO + CO_2)$  diminue rapidement avec le rapport molaire  $H_2O/EtOH$ . Pour limiter encore la quantité d'eau dans le réservoir sans trop modifier les performances, dans un procédé de réalisation préféré du procédé de l'invention, on introduit de l'oxygène pour compenser les effets liés à une faible teneur en eau.

Cet oxygène peut être amené par tout mélange gazeux contenant de l'oxygène. Un tel mélange gazeux particulièrement avantageux est l'air.

Comme on le voit, le procédé de vaporeformage de l'éthanol de l'invention prévoit également l'introduction, bien qu'optionnelle, d'oxygène dans le mélange gazeux  $EtOH/H_2O$  avant passage sur le catalyseur. Selon l'invention, le rapport molaire  $O_2/EtOH$  peut varier entre 0 et 1,8.

Dans ces conditions le vaporeformage de l'éthanol est effectué à une température variant entre 300 et 800°C.

Cependant, le rendement en hydrogène et l'activité en CO augmente avec la température alors que les activités en  $CO_2$  et  $CH_4$  diminuent.

On a ainsi trouvé qu'une température réactionnelle de 700°C permet d'obtenir une production d'hydrogène importante et un rapport  $CO_2/CO_x$  compatible avec la suite du procédé.

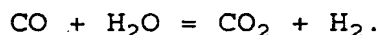
Comme on l'a vu, le mélange gazeux issu de l'unité 1 de production d'hydrogène selon l'invention contient du CO.

Une réduction de ce taux de CO peut être nécessaire selon le type de pile à combustible 3 utilisée.

Par conséquent, le système à pile à combustible selon l'invention comporte, dans un mode de réalisation préféré, une unité 2 de réduction du taux de CO.

Cette réduction du taux de CO s'effectue en deux temps.

Tout d'abord on effectue : une réaction (a) de déplacement de gaz à l'eau ou Water Gas Shift (WGS) selon l'équation réactionnelle :



Cette réaction est effectuée en présence d'un catalyseur.

Un catalyseur préféré de l'invention pour réaliser cette réaction (a) de déplacement de gaz à l'eau est un catalyseur du type CoCuZnAlO. Ce catalyseur est un oxyde mixte complexe dans lequel une partie des éléments Co, Cu et Zn sont insérés dans le réseau de l'alumine, constituant ainsi des phases aluminates complexes. Ce catalyseur est défini par une composition massique Co/Cu/Zn/Al/O de 3/8/20/16/53. Le procédé du taux de réduction de CO par la réaction de déplacement de gaz à l'eau consiste donc à utiliser ce catalyseur, à une température comprise entre 200°C et 600°C, de préférence à une température de 400°C.

Dans ces conditions le CO est converti à 45,1 % et le rendement net en hydrogène (moles de H<sub>2</sub> formées/moles de H<sub>2</sub> introduites) est proche de 6,9 % et la sélectivité en CO<sub>2</sub> est égale à 84,8 %.

Le CO résiduel, peut enfin être éliminé du mélange admis sur la pile à combustible selon plusieurs procédures :

- la méthanation du monoxyde de carbone n'est pas très avantageuse car elle consomme 3 moles de H<sub>2</sub> par mole de CO ( $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ). De plus la présence d'une grande quantité de CO<sub>2</sub> dans le mélange de réactifs compromet la sélectivité de cette réaction ;

- l'utilisation de membranes denses au palladium permet de séparer sélectivement l'hydrogène formé (perméation sous forme d'hydrure). Mais les membranes

disponibles actuellement restent peu résistantes à de brusques changements thermiques ou nécessitent de trop grandes pressions différentielles du fait de leur épaisseur ;

- 5        - l'oxydation sélective du CO en CO<sub>2</sub> en présence d'air ( $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$ ) est donc la technique la plus préférée dans le procédé de l'invention.

10       Cette réaction d'oxydation sélective du CO en CO<sub>2</sub> constitue la seconde étape (b) du procédé de réduction du taux de CO en sortie de l'unité de production d'hydrogène. L'oxydation sélective du CO peut être effectuée à une température comprise entre 100°C et 400°C, de préférence à 200°C, sur le même catalyseur CoCuZnAlO que celui utilisé pour la réaction de déplacement de gaz à l'eau. Il conduit  
15       à une conversion du CO de 88,8 % à 200°C.

Cependant l'oxygène introduit n'est pas totalement consommé et la concentration finale en monoxyde de carbone reste encore assez élevée (5000 ppm).

20       Comme on l'a déjà dit, selon le type de pile à combustible 3, cette teneur en CO peut ne pas être adaptée. En particulier, et dans un mode de réalisation préféré de l'invention qui sera décrit ci-après, la pile à combustible 3 utilisée dans le système à pile à combustible de l'invention ne tolère une teneur en CO que de l'ordre de 10  
25       ppm. Dans ces conditions, l'oxydation sélective du CO résiduel est effectuée avec des catalyseurs consistant en 5 à 30 % de Cu supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO ou 0,5 à 2 % de Rh ou Ru supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui permet d'atteindre les valeurs maximales en CO tolérées par la pile. Le catalyseur préféré  
30       est un catalyseur constitué de 15 % en poids par rapport au poids total du catalyseur de Cu supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO.

35       La pile à combustible 3 utilisée dans le système de l'invention peut être toute pile mais, on préfère particulièrement que la pile à combustible 3 soit de technologie PEM (membrane échangeuse de protons).

Enfin, le système à pile à combustible de l'invention comprend avantageusement une unité 4 de combustion du méthane et de l'hydrogène non consommé par la pile à combustible 3. En sortie de l'unité 4, les rejets du

système à pile à combustible de l'invention ne sont plus constitués que de gaz non polluants, à savoir d'eau, de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{N}_2$ .

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la combustion totale du méthane et de l'hydrogène non consommé par la pile est effectuée dans l'unité 4, à une température comprise entre  $400^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ , de préférence à  $700^\circ\text{C}$ , sur des catalyseurs constitués de 5 à 20 % en poids de nickel supporté sur alumine, ou de 0,5 à 2 % en poids de platine ou de palladium supporté sur alumine ou encore d'un catalyseur constitué de 0,5 à 2 % en poids par rapport au poids total du catalyseur de platine supporté sur  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  ou  $\text{CeO}_2$  uniquement. Le catalyseur préféré est constitué de 15 % en poids de Ni par rapport au poids total du catalyseur supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les échangeurs de chaleur peuvent être utilisés de manière à limiter les pertes énergétiques du système. Par exemple, les fluides arrivant dans le dispositif de réduction du taux de CO (WGS) (10) doivent être refroidis à  $400^\circ\text{C}$  à l'aide d'un échangeur de chaleur (9), ledit échangeur (9) pourra être couplé de manière avantageuse à la sortie de fluides de la pile à combustible (3) pour réchauffer les fluides sortant de ladite pile au sein ou en coopération du dispositif de chauffage (15) ou encore pour réchauffer l'air au sein ou en coopération avec le dispositif de chauffage (16). Cet échange thermique peut également être à plusieurs étages, c'est à dire que l'échangeur de chaleur (9) pourra dans un premier temps refroidir les fluides arrivant dans le dispositif de réduction du taux de CO (WGS) (10) pour ensuite réchauffer les fluides sortant de la pile (3) au sein ou en coopération du dispositif de chauffage (15) et la chaleur résiduelle qui n'aura pas été absorbée par les fluides de sortie de ladite pile sera utilisée de façon avantageuse pour réchauffer l'air au sein ou en coopération avec le dispositif de chauffage (16), la chaleur résiduelle restante pouvant éventuellement être utilisée pour réchauffer l'air au sein ou en coopération du dispositif de chauffage (12). De la même manière, n'importe

quel échangeur de chaleur pourra être couplé avec le dispositif de chauffage ou de vaporisation (7) et/ou avec le réservoir contenant de l'éthanol (5) et/ou avec une ou plusieurs arrivées d'air (6), (13) et (17).

5 Il est évident que les exemples d'agencement des échangeurs de chaleur décrits précédemment ne sont pas limitatifs, d'autres combinaisons étant envisageables. Cette façon d'organiser l'utilisation des échanges de chaleur permet d'utiliser de manière avantageuse l'énergie  
10 produite lors des différentes étapes du procédé selon l'invention, et donc de minimiser les pertes d'énergie. Cette utilisation permet d'améliorer de façon significative le rendement global du dispositif selon l'invention, avec comme corollaire une augmentation de l'autonomie d'un  
15 véhicule motorisé équipé d'échangeurs de chaleur utilisés d'une des manières décrites précédemment.

Pour mieux faire comprendre l'objet de l'invention, on va en décrire maintenant à titre d'exemple purement illustratif et non limitatif un mode de réalisation  
20 préféré.

#### Exemple

Le cahier des charges des futurs véhicules propres prévoit notamment que le système à pile à combustible embarquable procure une autonomie de 500 km, la production  
25 d'une puissance maximale équivalente à 37 kW et des rejets atmosphériques exempts de monoxyde de carbone et de méthane.

C'est en tenant compte de ces contraintes technologiques et environnementales que le présent mode de réalisation préféré a été conçu. Ce mode de réalisation  
30 préféré est celui illustré aux figures 2 à 5.

En se référant aux figures 2 à 5, le système de pile à combustible embarquable à bord d'un véhicule consiste en un réservoir de stockage noté 5 en figures 2 et 3, contenant de l'eau et de l'éthanol et relié à une unité de  
35 chauffage et de vaporisation de ce mélange, notée 7 en figure 2. Une entrée d'air notée 6 en figures 2 et 3 est prévue entre le réservoir 5 et l'unité de chauffage et de vaporisation 7. Le mélange d'éthanol, d'eau et d'air est

chauffé dans l'unité de chauffage et de vaporisation 7 et est envoyé sous forme de vapeur dans un reformeur noté 8 en figures 2 et 3 où la réaction de reformage de l'éthanol par l'eau est effectuée. Le mélange gazeux issu de ce reformeur 8 est ensuite refroidi dans l'échangeur de chaleur noté 9 en figures 2 et 4 avant d'être envoyé dans l'unité 2 de réduction du taux de CO qui est constituée d'un premier réacteur à lit de catalyseur noté 10 pour la réaction de déplacement de gaz à l'eau en figures 2 et 4 où environ 45 % du CO est transformé en  $\text{CO}_2$  et d'un second réacteur noté 11 en figures 2 et 4, à lit de catalyseur, d'oxydation sélective du CO résiduel en  $\text{CO}_2$ . Ce réacteur d'oxydation sélective 11 est muni d'une entrée d'air, notée 13 en figures 2 et 4, amenant l'oxygène nécessaire à la réaction, et d'une unité de chauffage, notée 12 en figures 2 et 4, de cet air avant introduction dans le réacteur 11 pour effectuer l'oxydation sélective du CO résiduel. En sortie du réacteur d'oxydation sélective 11, le mélange gazeux purifié est refroidi dans l'échangeur de chaleur noté 14 en figures 2 et 5, puis il est introduit dans la pile à combustible notée 3 en figures 2 et 5. Cette pile à combustible est de technologie PEM et sa température d'utilisation est de  $80^\circ\text{C}$ . Ainsi le gaz issu de l'unité 2 est refroidi à  $80^\circ\text{C}$  dans l'échangeur de chaleur noté 14 en figures 2 et 5. La puissance nominale fournie par la pile à combustible 3 est de 30 kW et sa puissance maximale est de 37 kW.

Le débit d'hydrogène nécessaire à la production d'une telle puissance électrique est calculé avec une tension de 0,7 Volts et une stoechiométrie de 1,2. Cette pile est tolérante au dioxyde carbone et au méthane à faibles concentrations.

Le gaz issu de la pile à combustible 3 contient encore du  $\text{CH}_4$  et de l'hydrogène non consommé. Ces gaz sont envoyés dans l'unité de combustion catalytique notée 4 en figures 2 et 5 en étant au préalable chauffés, par un moyen de chauffage noté 15 en figures 2 et 5 et, à la température nécessaire pour leur combustion catalytique. Cette combustion catalytique s'effectue avec un apport d'oxygène,



ici fourni par l'air, qui est introduit par l'entrée notée 17 en figures 2 et 5, et qui est chauffé avant introduction dans l'unité de combustion catalytique 4 par le moyen de chauffage noté 16 en figures 2 et 5.

5 Le gaz rejeté à la sortie de ce système complet par la sortie de gaz notée 18 en figures 2 et 5 ne contient plus que de l'azote, de l'eau et du dioxyde de carbone.

Les quantités de chaleur  $\Delta Q$  mises en jeu lors du chauffage et du refroidissement des réactifs, ainsi que les enthalpies de réaction  $\Delta H_r$ , sont calculées à partir des lois de la thermodynamique et des tables de données du Hand Book. Les résultats sont exprimés en kcalories par mole d'hydrogène fournie à la pile à combustible. Le bilan énergétique indique que l'on récupère une certaine quantité  
10 de chaleur en fin de cycle. ( $\Delta Q = -20,8$  kcal/mole  $H_2$ ).

Les résultats obtenus démontrent que les objectifs fixés sont atteints :

- les rejets atmosphériques ne sont constitués que d'eau, de dioxyde de carbone et d'azote ;
- 20 - le bilan énergétique global est favorable ;
- le carburant embarqué permet une autonomie de 500 km ;
- le dimensionnement des réacteurs induit la production en continu d'une puissance égale à 37 kW.

25 Plus précisément, pour obtenir ces résultats, le réservoir 5 contenant le mélange eau/éthanol a une contenance de 74 litres et le rapport molaire  $H_2O/EtOH$  est de 1,55 soit un rapport en volume  $H_2O/EtOH$  de 1:2,1. Cela représente un poids de 63,3 kg. L'air est introduit dans ce  
30 mélange eau + éthanol à un rapport molaire  $O_2/EtOH$  de 0,68. Le mélange gazeux est ensuite chauffé et vaporisé de 25° à 700°C dans l'unité de chauffage 7 et la quantité de chaleur  $\Delta Q$  nécessaire pour chauffer et vaporiser le mélange eau/éthanol/oxygène est de 21,0 kcal/mole de  $H_2$ . Le mélange  
35 gazeux issu de l'unité de chauffage et de vaporisation 7 est constitué de :

EtOH : 16,8 %

$H_2O$  : 26,1 %

$O_2$  : 11,4 % et

N<sub>2</sub> : 45,7 %.

Ce mélange gazeux est ensuite envoyé au reformeur 8 qui utilise un catalyseur Ni-Cu/SiO<sub>2</sub> constitué de 1,6 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Cu, et de 16,7 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Ni, SiO<sub>2</sub> représentant le restant.

On utilise un catalyseur en lit fixe de 1,35 kg. Autrement dit 2,4 litres de catalyseur sont utilisés. L'enthalpie de la réaction ( $\Delta H_r$ ) est égale à -6,8 kcal/mole de H<sub>2</sub>.

Le mélange gazeux issu de l'unité 1 de production de H<sub>2</sub> illustrée en figure 3 contient :

H<sub>2</sub> : 32,9 %,

H<sub>2</sub>O : 12,9 %

CO : 12,9 %

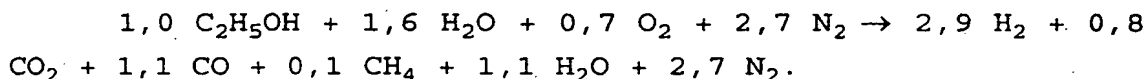
CO<sub>2</sub> : 9,1 %

CH<sub>4</sub> : 1,4 %

N<sub>2</sub> : 30,8 %.

La réaction de vaporeformage est effectuée à 700°C.

La réaction expérimentale de vaporeformage de l'éthanol effectuée à la stoechiométrie est la suivante :



Le taux de CO (9,1 %) obtenu à la sortie de l'unité 1 de production de H<sub>2</sub> est encore trop élevé pour une utilisation directe dans la pile à combustible 3 choisie. Pour cette raison, une unité 2 de réduction du taux de CO est prévue dans le système préféré de l'invention.

Cette unité de réduction du taux de CO est illustrée plus en détail en figure 4.

Elle est constituée d'un échangeur de chaleur 9 qui permet de refroidir le mélange gazeux issu de l'unité 1 de production de H<sub>2</sub> de 700°C à 400°C. La quantité totale de chaleur au niveau de l'échangeur de chaleur est de -6,6 kcal/mole de H<sub>2</sub>.

Le mélange gazeux refroidi à 400°C est alors passé sur un lit catalytique fixe constitué d'un oxyde mixte complexe CoCuZnAlO à un rapport massique Co/Cu/Zn/Al/O de 3/8/20/16/53 où une réaction de déplacement de gaz à l'eau

(WGS) est effectuée à 400°C. La quantité de catalyseur utilisée pour cette réaction de WGS est de 3,15 kg soit 2,8 litres. L'enthalpie de la réaction de WGS est de -2,9 kcal/mole de H<sub>2</sub>.

5        En sortie de la réaction de WGS, le mélange gazeux contient :

H<sub>2</sub> : 35,9 %

H<sub>2</sub>O : 9 %

CO : 7,2 %

10       CO<sub>2</sub> : 14,3 %

CH<sub>4</sub> : 2,3 %

N<sub>2</sub> : 31,3 %.

L'équation stoechiométrique expérimentale de cette réaction est la suivante :

15        $2,9 \text{ H}_2 + 0,8 \text{ CO}_2 + 1,1 \text{ CO} + 0,1 \text{ CH}_4 + 1,1 \text{ H}_2\text{O} + 2,7 \text{ N}_2$   
→  $3,1 \text{ H}_2 + 1,2 \text{ CO}_2 + 0,6 \text{ CO} + 0,2 \text{ CH}_4 + 0,8 \text{ H}_2\text{O} + 2,7 \text{ N}_2$ .

Le mélange gazeux issu du réacteur 10 de WGS est ensuite envoyé dans le réacteur 11 d'oxydation sélective pour élimination du CO résiduel. Ce réacteur 11 d'oxydation  
20 sélective contient un catalyseur constitué de 15 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Cu supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO.

L'apport d'oxygène nécessaire est fourni par de l'air à ce réacteur 11 d'oxydation sélective. Cet air est chauffé  
25 préalablement à 200°C dans l'échangeur de chaleur 12 par l'entrée 13 avant introduction dans le réacteur 11. L'enthalpie de la réaction de l'oxydation sélective à 200°C est de -18,3 kcal/mole de H<sub>2</sub> et la chaleur nécessaire au chauffage de l'air introduit est de 0,9 kcal/mole de H<sub>2</sub>. En  
30 sortie de l'unité 2 de réduction du taux de CO, la composition du mélange gazeux est :

H<sub>2</sub> : 28,4 %

H<sub>2</sub>O : 9,4 %

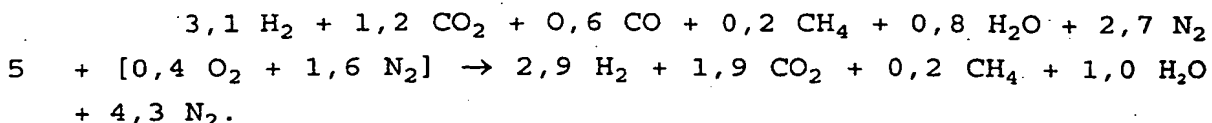
CO : quelques ppm

35       CO<sub>2</sub> : 18,1 %

CH<sub>4</sub> : 1,9 %

N<sub>2</sub> : 42,2 %.

La réaction stoechiométrique expérimentale de l'oxydation sélective du CO résiduel à 200°C (O<sub>2</sub> amené par l'air) est la suivante :



Comme illustré en figure 5, le mélange gazeux est ensuite refroidi de 200°C à 80°C dans l'échangeur de chaleur 14 avant introduction dans la pile à combustible 3 qui fournit alors une puissance de 37 kW. La quantité de chaleur nécessaire au refroidissement du gaz avant entrée dans la pile à combustible 3 est de -3,1 kcal/mole de H<sub>2</sub>. Le mélange gazeux issu de la pile à combustible dans ce mode de réalisation préféré est constitué de :

H<sub>2</sub> : 6,2 %  
H<sub>2</sub>O : 12,4 %  
CO<sub>2</sub> : 23,7 %  
CH<sub>4</sub> : 2,5 %  
N<sub>2</sub> : 55,2 %.

Le méthane et l'hydrogène non consommé par la pile à combustible sont alors éliminés dans l'unité 4 de combustion de CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub> illustrée en figure 5 par une combustion catalytique réalisée à 700°C, en présence d'oxygène fourni par de l'air et introduit dans le réacteur de combustion catalytique après chauffage de 25°C à 700°C dans le moyen de chauffage 16. La combustion catalytique est effectuée sur un catalyseur constitué de 15 % en poids, par rapport au poids total de catalyseur, de nickel supporté sur alumine. La combustion du méthane et de l'hydrogène est totale dès 400°C.

L'enthalpie de la réaction de la combustion catalytique à 700°C est de -22,9 kcal/mole de H<sub>2</sub> et la quantité de chaleur ΔQ nécessaire pour chauffer l'air d'appoint introduit dans le réacteur de combustion catalytique est de 5,2 kcal/moles de H<sub>2</sub>.

En sortie de ce système à pile à combustible préféré, le gaz rejeté est constitué de :

H<sub>2</sub>O : 17,1 %  
CO<sub>2</sub> : 19,1 %

N<sub>2</sub> : 63,8 %.

Bien que l'invention ait été décrite en relation avec un système à pile à combustible embarquable à bord d'un véhicule, l'invention n'est nullement limitée à ce mode de réalisation.

En effet, il apparaîtra clairement à l'homme de l'art que les catalyseurs décrits et revendiqués dans leur application soit au vaporeformage de l'éthanol, soit à une réaction de déplacement de gaz à l'eau, soit à une réaction d'oxydation sélective du CO en CO<sub>2</sub>, soit à une réaction de combustion catalytique du CH<sub>4</sub> et du H<sub>2</sub> peuvent être utilisés pour d'autres systèmes et indépendamment l'un de l'autre.

Il apparaîtra également clairement à l'homme de l'art que bien que le système de pile à combustible embarquable décrit comporte l'unité de réduction du taux de CO, notée 2 dans les figures, cette unité peut ne pas être nécessaire lorsque la pile à combustible permet l'utilisation d'un mélange gazeux contenant des taux importants de CO.

Ceci signifie également que toute autre pile à combustible que celle spécifiquement décrite peut être utilisée dans le système selon l'invention.

C'est dire que l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et illustrés mais comprend tous les équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont effectuées selon son esprit.

Revendications

1. Procédé de production de  $H_2$ , caractérisé en ce qu'il consiste en le reformage de l'éthanol par la vapeur d'eau à une température comprise entre 300 et 800°C, en présence d'oxygène.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le rapport molaire  $H_2O/EtOH$  est compris entre 0,8 et 10 inclus.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le rapport molaire  $H_2O/EtOH$  est de 1,55.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'il comprend l'introduction d'oxygène ( $O_2$ ) à un rapport molaire  $O_2/EtOH$  au plus égal à 1,8.

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que le rapport  $O_2/EtOH$  est de 0,68.

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5 caractérisé en ce que la source de  $O_2$  est l'air.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la température de reformage est de 700°C.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'il inclut l'utilisation d'un catalyseur de réformage constitué de nickel (Ni) ou d'un mélange de nickel + cuivre (Ni + Cu), supporté sur de l'alumine  $\alpha$  ( $\alpha Al_2O_3$ ) ou de la silice ( $SiO_2$ ), la teneur en Ni ou (Ni + Cu) étant inférieure ou égale à 40 % en poids par rapport au poids du catalyseur, le restant étant  $\alpha Al_2O_3$  ou  $SiO_2$ .

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le catalyseur de réformage est constitué de 2 à 20 % en poids de Ni et de 0 à 33 % en poids de Cu, par rapport au poids total du catalyseur.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le catalyseur de réformage est constitué de 1,6 % en poids de Cu et de 16,7 % en poids de Ni, par rapport au poids total du catalyseur.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que le catalyseur de réformage est réduit sous hydrogène ( $H_2$ ) avant utilisation.

5 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce qu'il comprend une étape de réduction du taux de CO par une réaction de déplacement de gaz à l'eau (WGS) effectuée à 400°C.

10 13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'il comprend l'utilisation d'un catalyseur de réduction du taux de CO par une réaction de déplacement de gaz à l'eau (WGS) constitué de  $CoCuZnAlO$  de composition massique  $Co/Cu/Zn/Al/O$  de 3/8/20/16/53.

15 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 caractérisé en ce qu'il inclut une étape d'oxydation sélective à une température de 200°C.

20 15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce qu'il inclut pour l'étape de réduction du taux de CO par oxydation sélective, l'utilisation d'un catalyseur constitué de 5 à 30 % en poids de Cu, par rapport au poids total du catalyseur, supporté sur  $Al_2O_3-ZnO$ .

25 16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que le catalyseur de réduction du taux de CO par oxydation sélective est constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Rh ou Ru supporté sur  $Al_2O_3$ .

30 17. Dispositif de transformation d'espèce chimique, caractérisé en ce qu'il comprend une unité de production de  $H_2$  fonctionnant selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 16.

18. Dispositif selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il inclut une pile à combustible alimentée par l'unité de production d'hydrogène selon la revendication 17.

35 19. Dispositif selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce qu'il comprend de plus une unité (2) de réduction du taux de CO contenu dans le gaz issu de l'unité (1) de production d'hydrogène, l'unité (2) étant située entre l'unité (1) de production d'hydrogène et la pile à combustible (3).

20. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisé en ce qu'il inclut une unité (2) de réduction du taux de CO mettant en œuvre dans une étape (a) un procédé conforme à l'une quelconque des  
5 revendications 12 à 13 et, dans une étape (b), un procédé conforme à l'une quelconque des revendications 14 à 16.

21. Dispositif selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il comporte l'utilisation d'un catalyseur du type CoCuZnAlO de composition massique Co/Cu/Zn/Al/O de  
10 3/8/20/16/53.

22. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 20 à 21, caractérisé en ce que dans l'unité (2) de réduction du taux de CO, le catalyseur utilisé à l'étape (b) est un catalyseur constitué de 5 à 30 % en  
15 poids de Cu supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZnO.

23. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 20 à 21, caractérisé en ce que dans l'unité (2) de réduction du taux de CO, le catalyseur utilisé à l'étape (b) est un catalyseur constitué de 0,5 à 2 % en  
20 poids par rapport au poids total du catalyseur de rhodium (Rh) ou de ruthénium (Ru) supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le restant étant  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

24. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 17 à 23 combinée à la revendication 18 caractérisé en ce qu'il comporte de plus, après la pile à  
25 combustible (3), une unité (4) de combustion du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{H}_2$  non consommé par la pile à combustible (3).

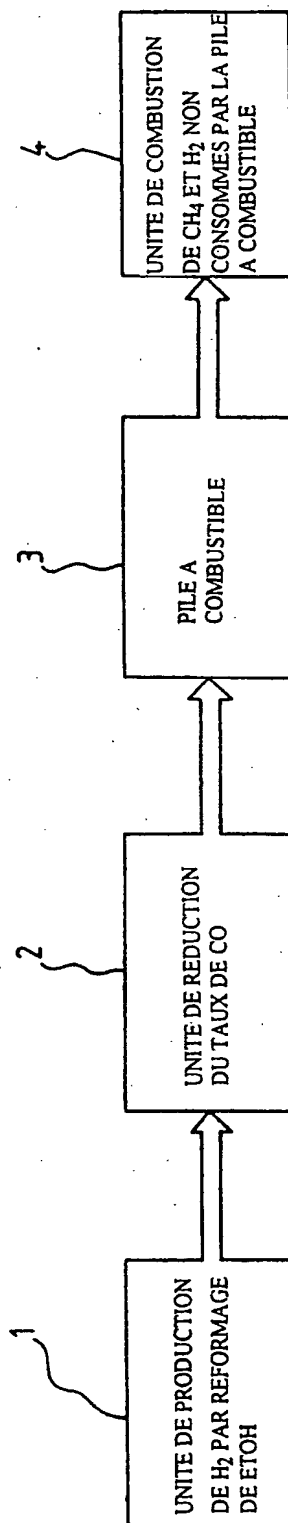
25. Dispositif selon la revendication 24 caractérisé en ce que l'unité (4) de combustion fonctionne avec un  
30 catalyseur constitué de 5 à 20 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, de Ni supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou un catalyseur constitué de 0,5 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur de platine (Pt) ou de palladium (Pd) supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou un catalyseur constitué de 0,5  
35 à 2 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur de Pt supporté sur  $\text{CeO}_2$ -ZrO<sub>2</sub> ou  $\text{CeO}_2$  seul.

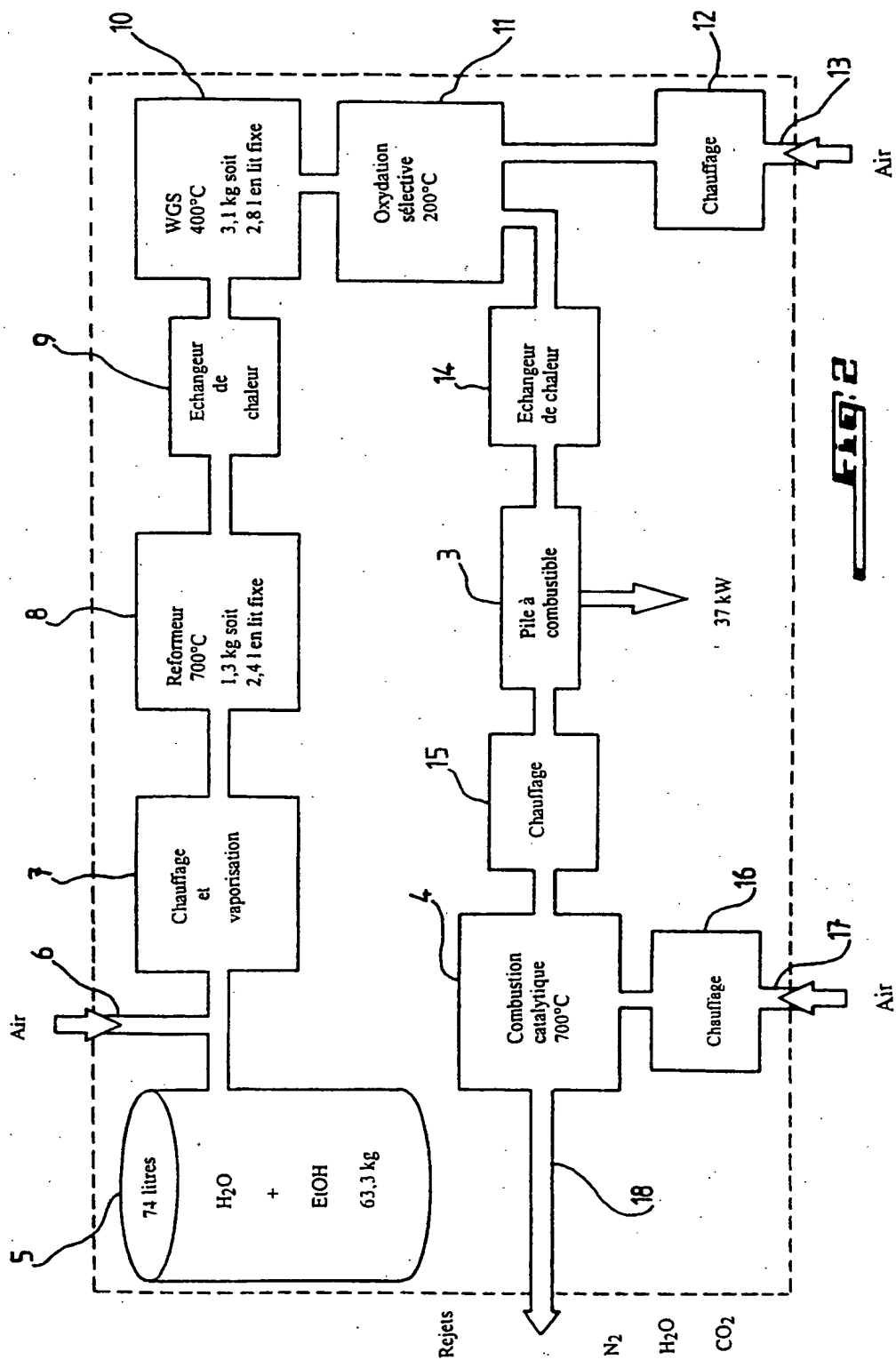
26. Dispositif selon la revendication 25 caractérisé en ce que l'unité de combustion fonctionne à 700°C.



24

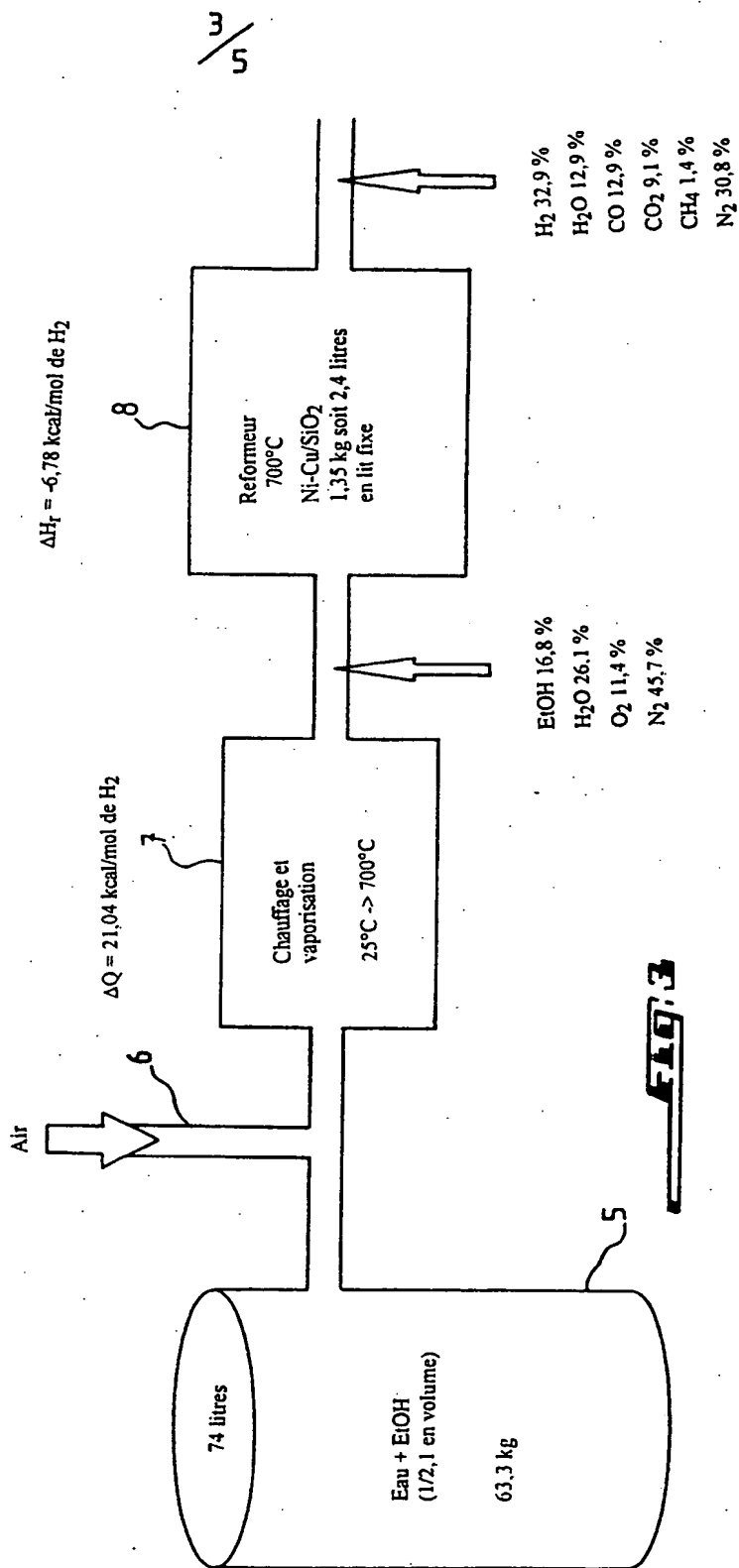
27. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 17 à 26, caractérisé en ce qu'il comporte une pluralité d'échangeurs thermiques et de réchauffeurs, l'un au moins des réchauffeurs étant constitué par un  
5 circuit d'un des échangeurs.

$\frac{1}{5}$ **FIG. 1**

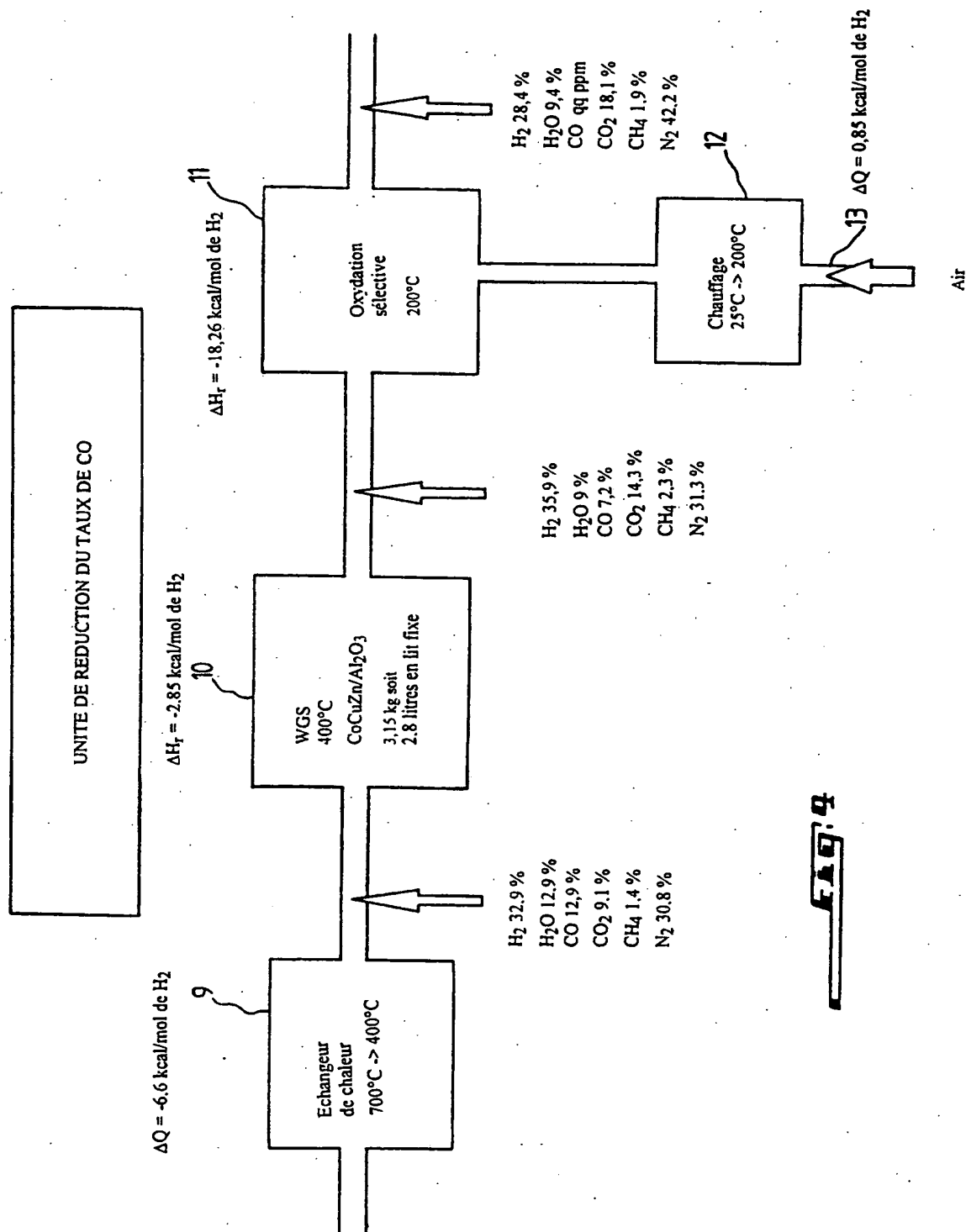


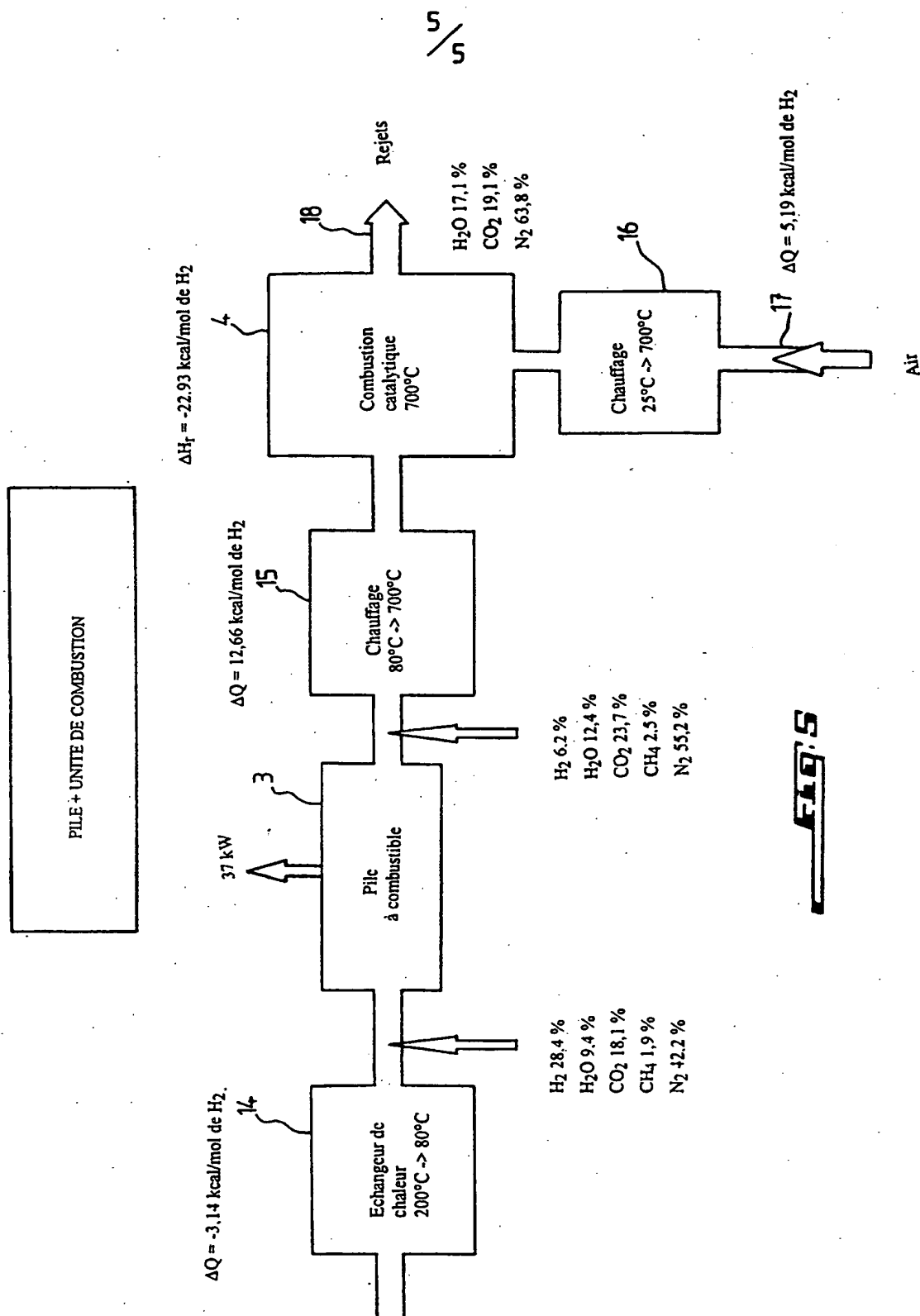
$$\Delta Q_{\text{total}} = \Sigma \Delta Q + \Delta H_f = -20,8 \text{ kcal/mol de H}_2 \text{ fournie à la pile}$$

UNITE DE PRODUCTION DE H<sub>2</sub> PAR  
REFORMAGE DE L'ETHANOL



4/5





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International / Publication No

CT/FR 00/01782

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J23/755 C01B3/32 H01M8/06 B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C01B H01M B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BE 898 679 A (AZOTE & PROD CHIM ; CATALYSTS & CHEM EUROP (FR)) 2 May 1984 (1984-05-02) claims 1-5 examples 1,2 ---	1,2
A	EP 0 572 081 A (MINI RICERCA SCIENT TECNOLOG) 1 December 1993 (1993-12-01) ---	
A	DE 34 05 217 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 16 August 1984 (1984-08-16) ---	
A	US 5 762 658 A (PIGNON JOHN F ET AL) 9 June 1998 (1998-06-09) column 1, line 2 - line 11 ---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 October 2000

Date of mailing of the international search report

13/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International / cation No

PCT/FR 00/01782

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 199921            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class E36, AN 1999-255042            XP002133336            &amp; WO 99 16706 A (TOYOTA JIDOSHA KK),            8 April 1999 (1999-04-08)            abstract            -----         </p>	



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International / Application No

PCT/FR 00/01782

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
BE 898679	A	02-05-1984	BR 8400304 A	11-06-1985
EP 0572081	A	01-12-1993	IT 1260474 B	09-04-1996
			AT 156387 T	15-08-1997
			DE 69312806 D	11-09-1997
			DE 69312806 T	15-01-1998
			ES 2105079 T	16-10-1997
			JP 6063405 A	08-03-1994
			US 5492877 A	20-02-1996
DE 3405217	A	16-08-1984	JP 1636837 C	31-01-1992
			JP 2061402 B	20-12-1990
			JP 59152205 A	30-08-1984
			GB 2135295 A,B	30-08-1984
			GB 2135395 A,B	30-08-1984
			US 4913842 A	03-04-1990
US 5762658	A	09-06-1998	AT 174871 T	15-01-1999
			AU 683760 B	20-11-1997
			AU 2749295 A	19-01-1996
			CA 2193115 A	04-01-1996
			DE 69506869 D	04-02-1999
			DE 69506869 T	02-06-1999
			EP 0766643 A	09-04-1997
			ES 2126292 T	16-03-1999
			WO 9600186 A	04-01-1996
			JP 10502047 T	24-02-1998
WO 9916706	A	08-04-1999	JP 11102719 A	13-04-1999
			EP 1038832 A	27-09-2000

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 00/01782

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE				
CIB 7	B01J23/755	C01B3/32	H01M8/06	B01D53/86

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J C01B H01M B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

### C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-------------	--	-------------------------------

A	BE 898 679 A (AZOTE & PROD CHIM ;CATALYSTS & CHEM EUROP (FR)) 2 mai 1984 (1984-05-02) revendications 1-5 exemples 1,2
---	--

## 1.2

A EP 0 572 081 A (MINI RICERCA SCIENT.  
TECNOLOG) 1 décembre 1993 (1993-12-01)

A	DE 34 05 217 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 16 août 1984 (1984-08-16)
---	---

A	US 5 762 658 A (PIGNON JOHN F ET AL) 9 juin 1998 (1998-06-09) colonne 1, ligne 2 - ligne 11
---	---

-/-

**Y** Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

**Y** Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document anterior, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L." document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

**"&" document qui fait partie de la même famille de brevets**

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 octobre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Thion, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 00/01782

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 199921            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class E36, AN 1999-255042            XP002133336            &amp; WO 99 16706 A (TOYOTA JIDOSHA KK),            8 avril 1999 (1999-04-08)            abrégé            -----         </p>	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres des familles de brevets

Requête internationale No

PCT/FR 00/01782

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BE 898679	A	02-05-1984	BR 8400304 A	11-06-1985
EP 0572081	A	01-12-1993	IT 1260474 B	09-04-1996
			AT 156387 T	15-08-1997
			DE 69312806 D	11-09-1997
			DE 69312806 T	15-01-1998
			ES 2105079 T	16-10-1997
			JP 6063405 A	08-03-1994
			US 5492877 A	20-02-1996
DE 3405217	A	16-08-1984	JP 1636837 C	31-01-1992
			JP 2061402 B	20-12-1990
			JP 59152205 A	30-08-1984
			GB 2135295 A,B	30-08-1984
			GB 2135395 A,B	30-08-1984
			US 4913842 A	03-04-1990
US 5762658	A	09-06-1998	AT 174871 T	15-01-1999
			AU 683760 B	20-11-1997
			AU 2749295 A	19-01-1996
			CA 2193115 A	04-01-1996
			DE 69506869 D	04-02-1999
			DE 69506869 T	02-06-1999
			EP 0766643 A	09-04-1997
			ES 2126292 T	16-03-1999
			WO 9600186 A	04-01-1996
			JP 10502047 T	24-02-1998
WO 9916706	A	08-04-1999	JP 11102719 A	13-04-1999
			EP 1038832 A	27-09-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**